

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-242782  
(43)Date of publication of application : 27.09.1989

---

(51)Int.CI. C23C 18/46

---

(21)Application number : 63-070373 (71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 24.03.1988 (72)Inventor : KAWAKAMI HIROSHI  
TAKESHITA JUNICHI

---

## (54) ELECTROLESS PLATING POWDER AND CONDUCTIVE FILLER AND PRODUCTION THEREOF

### (57)Abstract:

PURPOSE: To apply electroless plating powder for various applications, such as a conductive filler by depositing and forming fine metallic particles as a dense continuous film on the surface of a core material by an electroless plating method.

CONSTITUTION: The fine metallic particles are deposited and formed as a dense continuous film on the surface of an organic or inorganic core material by an electroless plating method. The continuous film is a multilayered plating film consisting of different kinds of metals and may be formed at least in 50&angst; film thickness. Both electroless plating powder and a conductive filler are produced by two process. The core material powder may be formed into a specified shape such as a spherical shape or an unspecified shape. As this core material powder, substance whose surface has capacity for trapping noble metallic ions is utilized. Thereby this electroless plating powder can be applied for various applications, such as the conductive filler.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/cgi-bin/PA1DETAIL>

特公平6-96771

(24) (44)公告日 平成6年(1994)11月30日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 23 C 18/54  
18/28

識別記号 庁内整理番号  
Z

F I

技術表示箇所

## 請求項の数 8 (全 15 頁)

(21)出願番号 特願昭63-70373  
(22)出願日 昭和63年(1988)3月24日  
(65)公開番号 特開平1-242782  
(43)公開日 平成1年(1989)9月27日  
  
審判番号 平5-13146

(71)出願人 99999999  
日本化学会社  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号  
(72)発明者 川上 浩  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社内  
(72)発明者 竹下 淳一  
東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化  
学工業株式会社内  
(74)代理人 弁理士 高畠 正也

審判の合議体  
審判長 渡辺 順之  
審判官 森竹 義昭  
審判官 徳永 英男

最終頁に続く

## (54)【発明の名称】 無電解めっき粉末並びに導電性フィラーおよびその製造方法

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】有機質又は無機質の芯材の表面に、無電解めっき法による金属被覆を施した無電解めっき粉末であって、電子顕微鏡(SEM)により拡大倍率5000~10000倍で観察した際に微細な金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜を呈し、かつ少なくとも50Åの膜厚で沈積形成されなる無電解めっき粉末。

【請求項2】連続皮膜が、異種金属の多層めっき皮膜である請求項1記載の無電解めっき粉末。

【請求項3】請求項1記載の無電解めっき粉末からなる導電性フィラー。

【請求項4】貴金属イオンの捕捉能を有するか、もしくは表面処理により貴金属イオンの捕捉能を付与した有機質または無機質の芯材粉末に貴金属イオンを捕捉させた後、これを還元して前記金属を芯材表面に担持せしめ

2

る第1工程(触媒化工程)と、前工程で処理された芯材粉末を、無電解めっき液を構成する少なくとも1種の薬剤を含有する水性媒体に分散させて水性懸濁体を調製し、これに無電解めっき構成液を少くとも2液にして個別かつ同時に添加して無電解めっき反応を行わせる第2工程(無電解めっき処理)とからなることを特徴とする無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【請求項5】芯材粉末が、実質的に球状、纖維状、中空状、板状、針状の如き特定形状又は不特定な粒子形状を有する請求項4記載の無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【請求項6】少くともその表面に貴金属イオンの捕捉能を有する芯材粉末は、エポキシ系樹脂、アクリロニトリル系樹脂又はアミノ系樹脂の1種もしくは2種以上の樹脂粉末である請求項4記載の無電解めっき粉末並びに導

## 電性フィラーの製造方法。

【請求項7】表面処理により貴金属イオンの捕捉能を付与した芯材粉末が、アミノ基置換オルガノシラン系カップリング剤または／およびアミン系硬化剤により硬化するエポキシ樹脂で表面処理された物質である請求項4記載の無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

【請求項8】第1工程の触媒化処理を、無電解めっき反応で用いられるいすれかの還元剤を適用して行う請求項4記載の無電解めっき粉末並びに導電性フィラーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、無電解めっき粉末およびその製造方法に関する。より詳しくは、有機質又は無機質の粉末状芯材に濃密で実質的な連続性の無電解めっき皮膜を形成してなる無電解めっき粉末およびその製造法に係り、更に発展させて上記無電解めっき粉末を合成樹脂や無機材料に導電性を付与しうる導電性フィラーとして提供するものである。

## 〔従来の技術〕

一般に、無電解めっきはその技術の進歩と用途の開発によって、今日では有機または無機の材質を問わないことは勿論、その形状や大きさに関係なく適用されている。とは言え多くの場合、基材は板状または成型体が多く、粉末または粒状の芯材についてはその用途開発が新しいだけに最近のことであって、確立された製造方法はなく、僅かに従来の一般的な方法に従って処理されているのが実状である。

即ち、無電解めっきする場合には、通常、予め調製されためっき液に被めっき基材を浸漬して予め推測により定められた時間、反応させた後、反応を停止させる方法がとられている。

被めっき基材が粉末または粉状体であっても、上記と同様な方法が採られているが、この場合は速やかにめっき液に添加してめっきを施し、反応後はめっき液のろ過、急冷または希釀等の停止を行わなければならない。

基材が粉粒体（粉末または粉状体）である場合は他の基材に比べ著しく比表面積が大きいためめっき反応速度が異常に速い。

従って、めっき液のpHや各成分の変動も激しいのでpHの調節や各成分の補給によりめっき液を安定に保持することは極めて困難であるのみならず、その度にめっき速度も不定となる。

他方、粉粒体を一挙によくめっき液に投入できれば問題はないが、時間をかけて投入した場合、始めと終りとではめっき皮膜の膜厚に差が生じ不均一となる。

特に、粉粒体をめっきする場合に問題なのは凝集した二次粒子にめっき皮膜が施されるとその使用に際して、二次粒子が壊れて未被覆面の露出による被膜の欠陥が現れ

る。

従って、粉粒体をめっきする場合に可能な限り、二次粒子の少ない状態によく分散したものにめっき皮膜を施すことが最も重要なことになるが、従来の方法では全く期待できないものであった。

このような粉粒体の微細粒子をめっきするに際して生じる上記の事実に鑑み、本発明者は、先に粉粒状芯材に無電解めっきをする方法として該芯材を水性懸濁体にし、これに無電解めっき液を添加することによりめっき皮膜を付与させる方法を開発し、既にいくつか特許出願している（特開昭60-59070号公報、特開昭60-16779号公報、特開昭60-177182号公報、特開昭60-177183号公報）。

このほかに有機質芯材に無電解めっきする方法において、予備処理として貴金属捕捉性表面処理剤で貴金属イオンを担持させた後無電解めっきを施すことにより摩擦下の抵抗性に優れる金属皮膜を形成させる技術も開発した（特開昭61-64882号公報）。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

上記の開発技術は、予め建浴しためっき浴に被めっき材料である粉末を投入して行う従来の無電解めっき方法に比べて、著しく改良され、品質の向上が認められたが、なお、改善の余地があり、要求性能を十分に満足する金属皮膜を得るには至っていないかった。

すなわち周知のように無電解めっきするには、その予備処理として、被めっき材表面を塩化バラジウムを用いて処理し金属バラジウムを触媒核として担持せしめることが必要であるが、通常の場合には塩化第一錫および塩化バラジウムの溶液を順次又は同時に処理した後めっき処理を行う方法が採られている。しかしながら、この方法によるめっき金属粉末の皮膜は極めて不均質であって、連続皮膜が形成されず又そのような皮膜の形成をするにはかなりの膜厚を要求されることが実験的に確かめられている。しかも、その皮膜は摩擦下の抵抗性は弱いえに、めっき金属粒子が粗で多くは、瘤状の表面を形成している。

この理由は、めっき反応の速さとなるバラジウムの触媒核が粉体表面に不均質に形成され、この核に基づいてめっき金属が形成された島状に成長されるからと考えられる。

40 このような被覆状態は、前述した特開昭61-64882号の方法によりかなりの改善が図られているものの、基本的に同様の傾向が現出する。

次に、金属被覆粉体を導電性フィラーとして利用する場合、第1に揚げられる優位性に比重の軽さである。ところが、金属の膜厚が仮りに、1000Å以上でなければならぬとする、実用可能な粉体の粒径は1μm以上となる。理解し易くするため、表1に比重1.2の各粒径の粉末に比重9.0の金属を1000Å被覆した場合の金属比率（金属/製品重量比）と比重の関係を示す。

5

表 粒径(μm)	金属化率(%)	金属/基材(重量比)	比重
50	8	0.08	1.29
10	31	0.45	1.64
5	48.3	0.93	2.06
1	84.5	5.45	4.48
0.5	92.9	13.1	6.16

表1から明らかなように、めっき金属皮膜の膜厚は可能な限り薄くすることが実用上かつ経済上の面から要求されるが、このためには均質かつ強固な皮膜にしなければ解決されない。

本発明は、従来の欠点である不均質なめっき皮膜を改善してより均質で強固な被覆力を有する金属めっき粉末を製造することを目的として、鋭意研究を重ねた結果開発に成功したものである。

#### 〔課題を解決するための手段〕

すなわち、本発明により提供される無電解めっき粉末は、有機質又は無機質の芯材の表面に、無電解めっき法による金属被覆を施した無電解めっき粉末であって、電子顕微鏡(SEM)により拡大倍率5000~10000倍で観察した際に微細な金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜を呈し、かつ少なくとも50Åの膜厚で沈積形成されてなることを構成上の特徴とする。

また本発明の導電性フィラーは上記の無電解めっき粉末から構成されるもので、合成樹脂等の基材へ導電性を付与するための用途適用品である。

更に上記の無電解めっき粉末並びに導電性フィラーを製造するための本発明の方法は、貴金属イオンの捕捉能を有するか、もしくは表面処理により貴金属イオンを付与した有機質又は無機質の芯材粉末に貴金属イオンを捕捉させた後、これを還元して前記金属の芯材表面に担持せしめる第1工程(触媒化処理)と、前工程で処理された芯材粉末を、無電解めっき液を構成する少なくとも1種の薬剤を含有する水性媒体に分散させて水性懸濁体を調製し、これに無電解めっき構成液を少くとも2液にして個別かつ同時に添加して無電解めっき反応を行わせる第2工程(無電解めっき処理)とからなることを特徴とするものである。

以下、本発明について詳述する。

まず、本発明に係る無電解めっき粉末は、前記のように芯材粉末の表面に無電解めっき法による金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜として沈積被覆されていることを特徴とする。

ここに、濃密なというのは、均質で微細な金属粒子が緻密な状態にあることであって、皮膜形成に寄与しない遊離した金属粒子や、金属粒子が瘤状に殆んど形成されていないことをいう。

また、実質的な連続皮膜とは、芯材の表面に濃密な状態で一様に覆われて芯材の表面が殆んど露出していない状態をいう。

(3)

6

上記の金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜の沈積被覆状態は、電子顕微鏡(SEM)により拡大倍率5000~10000倍で観察した際に視覚的に捉えられる表面状態で評価される。例えば、図面の各写真は、いずれもニッケルめっき粉末の表面粒子構造を示す電子顕微鏡写真であり、このうち第1~5図は雲母を芯材としためっき粉末(第1~a図と第1図-b図は本発明めっき品、第2~5図は従来めっき品)、また第6~8図はメチルメタクリレート樹脂球粉末を芯材としたニッケルめっき粉末(第6図は本発明めっき品、第7~8図は従来めっき品)である。

本発明に係るめっき粉末は濃密で実質的な連続皮膜として被覆されているのに比べ、従来法によるめっき粉末は、金属粒子が粗くかつ不均質で、いずれも瘤状粒子が存在しているのみならず、芯材の露出面が認められて濃密で実質的な連続皮膜でないことが判る。

このように本発明に係る無電解めっき粉末は被覆力が強固であるため、使用における摩擦下の抵抗性が従来のめっき粉末品に比べて著しい大きい。このことは、芯材やめっき金属の種類あるいは使用目的によって一様ではないものの、めっき皮膜は可及的に薄層でありうるが、均質で実質的な連続性皮膜を形成するためには少なくとも50Åの膜厚を有する必要がある。なお、ここに言うめっき膜厚は、めっきに供しためっき液の金属量から芯材の表面積に基づいて得られる計算値であるが、本発明の方法では理論的に近い量でめっき皮膜を形成することから、めっき量の実測からこれを求めた場合と概ね一致する。

本発明に係る無電解めっき粉末は、通常は同種金属の単層めっき品であるが、所望により2種以上の異種金属による多層めっき品とすることもできる。また、微細なめっき金属粒子は、その種類やめっき方法によって結晶質又は非晶質のいずれであってもよい。更に、同様の理由から、このめっき金属粒子は磁性又は非磁性を示すものであります。

なお、適用できるめっき金属としては、Fe,Cu,Co,Ag,Pd又はAuが挙げられるが、経済的な面からNiが最も代表的な物質となる。ZnやMnは単独では適用できないが、合金として適用可能である。

被めっき材料となる芯材は特に限定されるものではなく、後記する有機質又は無機質の水に分散可能な粉末が適用できる。

本発明の無電解めっき粉末は、特に合成樹脂等の導電フィラーとして有用であるが、触媒や顔料その他装飾品としても利用することができる。また、顔料や装飾品として利用する場合、本発明に係る無電解めっき粉末を所望の温度で加熱処理すると、緑、青、紺、又は紫色の美麗な着色金属光沢を呈した粉末が得られるのでその適応性を一層拡大させることができる。

次に、本発明に係る無電解めっき粉末の製造方法につき

説明する。

まず、ニッケルめっき基材（以下、単に「芯材」という）について説明すると、その第1の特徴は芯材が水に分散可能なものである。

水に分散可能な芯材というのは、攪拌等の通常の分散手段により、めっき皮膜が芯材に形成しうる程度に実質的に水中に分散した懸濁体を形成しうるものという。

水に懸濁しうるものであるから、水に実質的に不溶性のもの、好ましくは酸やアルカリに対しても溶解または変質しないものである。

それ故、芯材は水に実質的に不溶性の分散可能なものであれば、その形状や大きさは基本的には問題でないが、多くの場合、芯材というのは粉状ないし粒状を対象とする。しかし、球状、纖維状、中空状、板状、針状のような芯材の物性に起因する特定又は不特定の粒形状であってもよい。

従って、芯材が粉末というのは厳密な意味ではなく、例えば、アスペクト比の大きい板状、針状又は纖維状の芯材は数cmの大きさのものであっても分散可能であるから芯材として適用することができる。

芯材の材質は、有機質または無機質を問わず無電解めっき可能な材質を全て包含する。これらは、天然物または合成物のいずれであってもよい。また、芯材は化学的に均一な組織であることを要しないのはもちろんであるが、それが結晶質または非晶質のいずれであってもよい。

かかる芯材の例示的に列挙すれば、無機芯材としては、金属（合金も含む）、ガラス、セラミックス、金属または非金属の酸化物（含水物も含む）、アルミニウム酸塩を含む金属酸塩、金属炭化物、金属窒化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属リン酸塩、金属硫化物、金属酸塩、金属ハロゲン化物または炭素などであり、有機芯材としては天然纖維、天然樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリブテン、ポリアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルノトリル、ポリアセタール、アイオノマー、ポリエステルなどの熱可塑性樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂またはジアリルフタレート樹脂の如き熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらは、1種または2種以上の混合物であってもよい。

次に、芯材としての第2の特徴は、芯材が貴金属イオンの捕捉能を有するものであるから、又はその表面処理により少なくとも表面が該金属イオンの捕捉能を有するものとして改質されているものであるということである。貴金属イオンの捕捉能を有するとは、貴金属イオンをキレート又は塩として捕捉しうることをいい、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、水酸基、ニトリル基又はカルボキシル基の1種又は2種以上を芯材の表面に有するものである。芯材自体にかかる捕捉能を

有する物質としては、アミノ系樹脂、ニトリル系樹脂又はアミノ硬化剤で硬化させたエポキシ系樹脂などの有機質が挙げられ、好適に使用される。アミノ系樹脂の例として、尿素、チオ尿素、メラミン、ベンゾグアニン、アセトグアニン、ジシアンジアミド、アニリン等のアミノ化合物とホルムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキザール等のアルデヒド類との縮合反応によって得られるものである。

従って、本発明において、芯材自体が貴金属イオンの捕捉能を有しない場合は、いざれの芯材も表面処理により、該捕捉能を有するものに改質する必要がある。この改質は、特開昭61-64882号公報記載の方法に従って行うことができる。特に本発明では、アミノ基置換オルガノシラン系カップリング剤やアミン系硬化剤により硬化するエポキシ系樹脂にて表面処理した芯材の適用が好ましい。

また、上記において、貴金属イオンとは、パラジウム又は銀のイオンが特に好適である。

#### 第1工程（触媒化処理）

20 芯材自体が前記官能基を有する場合は、直接触媒化処理を行ってもよいが、そうでない芯材は表面改質処理操作を不可欠とする。即ち、表面処理剤を溶解した水又は有機溶媒に芯材を充分に攪拌処理して分散させた後、分離し乾燥する。用いる表面処理剤は、芯材の物性やその種類によって一様ではないが、多くの場合、芯材の比表面積 $1m^2/g$ 当り $0.3\sim100mg$ が適当である。この理由は、約 $0.3mg$ 以下の場合は表面の均一な改質効果を与えるに不充分であり、他方、約 $100mg$ 以上では改質効果はあるものの経済的でないからである。

30 次に、貴金属イオンの捕捉能を有する芯材を塩化パラジウム又は硝酸銀のような貴金属塩の希薄な酸性水溶液に分散させて貴金属イオンを捕捉させる。この場合の該溶液濃度は $0.05g/l\sim1g/l$ の範囲で充分である。

このような予備処理は、パラジウム塩について公知であり、通常は、次いで無電解めっき処理を行うが、本発明では芯材表面に捕捉した貴金属をめっき液で用いる還元剤により芯材表面を還元させることが重要な操作となる。この還元処理は、貴金属イオンの捕捉処理後に還元剤を添加してもよいが、好ましくは捕捉処理後の分離

40 やおよび水洗したのちに、次のめっき工程に移行させるために調製した水性懸濁体に還元剤を溶液として又はそれ自体を添加して触媒化処理を完結させる。還元剤の添加量は、芯材の比表面積により異なるので一様ではないが、懸濁体に対して $0.01\sim10g/l$ が適当である。この場合、錯化剤が存在している方が好ましいが、必ずしも不可欠なものではない。また、温度は常温又は加温のいずれでもよく特に限定されるものではない。

このように本発明では、従来のように、塩化第1錫・塩化パラジウム処理又は単なる塩化パラジウムのキレート捕捉処理による触媒核の形成と異なり均一で完全な触媒

核が形成されるため、これが次の無電解めっき工程の作用と相俟って強固な連続性めっき金属皮膜を形成することができる。

#### 第2工程（無電解めっき処理）

この工程で重要なことは、無電解めっきするに当り、芯材の可及的な水性懸濁体を調製することである。凝集した芯材に施されためっき皮膜は、摩擦下の使用にあたり未処理面の露出が生ずることがあるので、これを避けるべく芯材を充分に分散させておくことが望ましい。なお、同様の理由で前工程でも、充分な分散処理が施される方がよい。

水性懸濁体の分散性は芯材の物性によって異なるので、分散方法は適宜所望の手段、例えば、通常攪拌から高速攪拌、あるいはコロイドミルまたはホモナイザーの如き剪断分散装置等を用い、芯材のアグロメレートをできるだけ除去した一次粒子に近い分散状態の懸濁体を調製することが望ましい。なお、芯材を分散させるに際し、例えば界面活性剤等の分散剤を上記したように必要に応じて用いることができる。懸濁体の濃度は、特に限定する理由はないが、スラリー濃度が低いめっき濃度が低下するので処理容量が大となるから経済的でなく、また、逆のその濃度が濃くなると芯材の分散性が悪くなるので芯材の物性に応じ適宜所望のスラリー濃度に設定すればよい。多くの場合 $1g/l \sim 500g/l$ 、好ましくは $5g/l \sim 300g/l$ の範囲にある。また、この懸濁体中の芯材をめっきするに当り、めっきが効果的に実施されるべく懸濁体の温度をめっき可能温度、多くの場合、 $55^{\circ}\text{C}$ 以上に予め調節しておくことが望ましい。

次に、芯材の水性懸濁体の調製は無電解めっき液を構成する少なくとも1種の薬剤を含有する水性媒体、特に錯化剤の水溶液を分散媒としておこなうことが特徴の1つとなっている。従って、第1工程の還元処理後は特に分離操作を必要としないので、水素ガスの発生が終了した後そのまま第2工程の操作へ連続的に移行すればよい。上記において、無電解めっき液を構成する成分の少くとも1種とは、錯化剤、酸又はアルカリ剤、界面活性剤を中心として指し、必要があればめっき老化液を用いることができる。

また、錯化剤といるのはめっき金属イオンに対し錯化作用のある化合物であり、例えばクエン酸、ヒドロキシ酢酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸またはそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩等のカルボン酸（塩）、グリシン等のアミノ酸、エチレンジアミン、アルキルアミン等のアミン類、他のアンモニウム、EDTA、ピロリン酸（塩）等が挙げられ、それらは1種または2種以上であってもよい。錯化剤の懸濁体における含有量は、 $1 \sim 100g/l$ 、好ましくは $5 \sim 50g/l$ の範囲とする。

また、懸濁体のpHは $4 \sim 14$ の範囲にあるが、この範囲の設定は、めっき金属、および用いる還元剤の種類によって異なる。一例を挙げると表2の如くである。

10 表 2

被覆金属	還元剤	適正範囲 (pH)
ニッケル	次亜りん酸ソーダ	4 ~ 10
ニッケル	ヒドラジン	9 ~ 13
ニッケル	ほう水素化合物	7 ~ 14
銅	ホルマリン	8 ~ 12
金	ほう水素化合物	8 ~ 14
銀	"	8 ~ 14

このようにして調製した芯材の水性懸濁体に、無電解めっき反応をさせるために予め調製されためっき液を徐々に添加する。この場合、該懸濁体に無電解めっき構成液を少くとも2液にしてそれぞれ個別かつ同時に添加してめっき反応を行わせることが必要である。

適用できる金属塩としては、例えば、硫酸ニッケル、塩化ニッケルの如きニッケル塩、硫酸銅、硝酸銅の如き銅塩、硫酸コバルト、塩化鉄、硫酸鉄の如き鉄塩、硝酸銀、シアノ化銀の如き鉄塩、シアノ化金、塩化金酸の如き金塩、塩化バラジウムの如きバラジウム塩、また、必要に応じ亜鉛、マンガン等の可溶性塩も合金成分として用いることができ、更に、これらの1種又は2種以上であってもよい。

次に還元剤としては、例えば次亜りん酸ナトリウム、水酸化ほう素ナトリウム、水素化ほう素カリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン又はホルマリン等が用いられる。

その他の薬剤としては、上記した錯化剤、pH調整剤あるいは必要に応じて添加できる光沢付与剤が用いられる。金属塩と還元剤の添加すべき配合割合はそれらの組合せにより異なるため一様ではないが、多くの場合それらの組合せと適正な配合割合は概ね表3のような関係にあることが望ましい。

20 表 3

金属塩	還元剤	配合比（モル比）
ニッケル	次亜りん酸ソーダ	1:2 ~ 3
ニッケル	水素化ほう素アルカリ	1:1.5 ~ 2.5
ニッケル	ヒドラジン	1:3 ~ 5
銅	ホルマリン	1:3 ~ 5
金	水素化ほう素アルカリ	1:1.1 ~ 1.5
銀	"	1:1.1 ~ 1.5

40 薬剤濃度は各薬剤の飽和濃度までよく特に限定しないが、薄い場合は経済的でないので下限は実用上から自ずと限定される。薬剤溶液の添加速度はめっき反応に直接的に影響し、芯材の表面積、物性等に著しく関係するので、これらを考慮しめっき皮膜のむらが生じないよう均一且つ強固な皮膜を形成させるよう制御して添加することが必要であり、多くの場合徐々に定量的に添加する方がよい。

なお、当然のことながら、必要に応じて攪拌、超音波分散処理などを与えておくことが望ましく、また、温度も制御できるように設定しておくことが望ましい。無電解

めっき液は、水性懸濁体に添加してその容量の大小に応じて希釈されるために、通常のめっき液濃度の浴に被めっき基材を浸漬処理してめっき操作を行うのと異なり、通常のめっき液濃度よりも濃い状態で使用することができる。

めっき液を添加することにより速やかにめっき反応が始まるが、各薬剤が適正な割合で添加されれば添加した金属塩は全て還元され、芯材表面に析出するので、添加量に応じてめっき皮膜の膜厚を任意に調節することができる。

このようにして得た金属被覆粉末は、更にその上に異種金属を、幾層にも被覆することができる。

この場合、上記のめっき反応終了後、異種金属めっき液を同様の操作で添加するか又は一度反応液を沪別し、新たな懸濁液を調製して改めて異種金属めっき液を添加することにより遂行される。

めっき液の添加終了後、水素ガスの発生が完全に認められなくなつてからなお暫時攪拌を続けて熟成させ、めっき反応操作を終了する。次いで常法により分離、洗浄および乾燥したのち、必要に応じ粉碎して製品として回収する。

#### 〔作用〕

本発明に係る無電解めっき粉末は、微細な金属粒子が濃密で実質的な連続皮膜として極めて均質かつ強固に沈積形成されている。したがって、合成樹脂や合成ゴム等に混練しても皮膜が剥離するなどの現象を生じることはなく良好な導電性能を付与することができるから、そのまま導電性フィラーとして有用可能となる。

また、本発明の製造方法によれば、芯材粉末の表面に捕捉された貴金属キレートが還元されて触媒核が形成され、これが無電解めっき反応の作用と相俟って上記のような著しく良質の無電解めっき粉末を再現性よく製造することができる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

##### 実施例 1~10

真比重1.26、平均粒径20μm、比表面積0.5m<sup>2</sup>/gの液状フェノール系樹脂粉末〔鐘紡(株)製、商品名ベルバールR-800〕100gをアミノシランカップリング剤〔チッソ(株)製、商品名S-330〕0.1g/l水溶液1lに投入して、約15分間攪拌により充分に分散させた後、沪過分離し、次いで、105°Cの温度で乾燥してキレート能を有する表面処理を施したフェノール樹脂粉末を得た。

次いで、0.1g/lの塩化バラジウムおよび0.1ml/lの塩酸からなる触媒化液1lに該粉末を投入して同様に分散させて5分間攪拌後、沪過、リバルブおよび沪過してバラジウムイオンの捕捉処理を行った。

次いで、この樹脂粉末をそれぞれ表4に示す各錯化剤水溶液に投入して充分に分散処理を施して、温度80°Cに保持した水性懸濁体をそれぞれ調製した後、次亜りん酸ソ

ーダ粉末を各懸濁体に2g投入し攪拌溶解させた。添加間もなくバラジウムイオンの還元により水素ガス発生に伴って発泡し始めるが、発泡が終了したところで触媒化処理を完結させた。

次いで、表5に示す無電解めっき液をa液およびb液に分けて夫々86mlを10ml/分の添加速度で攪拌しながら各懸濁体に同時に添加した。

めっき液の全量を添加後、水素の発生が停止するまで80°Cに保持しながら暫時攪拌を続けた。

次いで沪過、水素、沪過および乾燥を施して各ニッケルめっき被覆の樹脂粉末を得た。なお、めっき反応後の沪液はいずれも無色透明であるところから、供しためっき液は完全にめっき反応による樹脂表面への沈積に消費尽され、非常に効果的に処理し得たことが判明した。

得られためっき樹脂粉末につき、電子顕微鏡でその表面を観察したところ、いずれも微細な金属粒子による均一かつ平滑な面を有しており、このことから、濃密で実質的に連続皮膜として沈積被覆していることが確認された。

実施例	錯化剤の種類	4	
		濃度(g/l)	pH
1	クエン酸	5	7
2	酒石酸	10	7
3	グルコン酸	10	8
4	リンゴ酸	10	6
5	乳酸	10	5
6	エチレンジアミン	5	7
7	塩化アンモニウム	10	7
8	EDTA	30	9
9	ピロリン酸ナトリウム	50	9
10	グリシン	20	8

薬剤名	濃度(g/l)	5	
		モル比	
a液 硫酸ニッケル	224	1	
b液 次亜りん酸ソーダ	226	2.5	
水酸化ナトリウム	119	3.5	

##### 実施例 11~20

表6に示す実施例11~17の各芯材100gをエポキシ樹脂〔セメダイン(株)製、商品名セメダイン1500〕およびアミノ系硬化剤の夫々1gをエタノール500mlに溶解した溶液に投入し、30分間攪拌分散させた後、沪別しエタノールを揮散させ、更に60°Cに加温して各芯材粉末表面にエポキシ樹脂の被覆による表面処理を施した。

このように芯材粉末をエポキシ樹脂で表面改質した実施例11~17の粉末および実施例18~20の粉末(表面改質しないでそのまま用いる)を0.1g/lの硝酸銀水溶液1lに投入し、攪拌機で30分間攪拌分散させた後、沪過、リバルブ、沪過してそれぞれ各芯材につき銀イオンの捕捉処理を行なった。

次いで、各芯材粉末をそれぞれEDTA-3Naの20g/l水溶液1lに投入して充分に分散させ、温度を60°Cに加熱して水性懸濁体をそれぞれ調製した後、水素化ほう素ナトリウム粉末0.5gを各水性懸濁体に投入し攪拌溶解させた。添加後間もなく銀イオンの還元により水素ガスの発生に伴う発泡が始まる。しばらくして発泡が終了した時点で触媒化処理を完結させた。

次いで、196.5g/lの硫酸銅溶液、202.5g/lのホルマリン溶液および157.4g/lの水酸化ナトリウム溶液をそれぞれ個別に各液とも表6に示す量を3ml/分の添加速度で\*10

\*攪拌下の60°Cにある上記各懸濁体に添加した。

めっき液の全量を添加後、反応が終了するまで約15分間同温度に保持しながら攪拌を継続した。以下常法により、先の実施例と同様の操作を経て各種芯材の表面に形成した銅めっき粉末を得た。

なお、めっき反応終了後の沪過液はいずれも無色透明であり、また、めっき粉末はいずれも微細な銅金属粒子による濃密で実質的な連続皮膜として沈積されためっき製品であることが認められた。

表

6

実施例	芯材	形状	平均サイズ	密度(g/cm <sup>3</sup> )	めっき液添加量(ml)
11	中空ガラス粒子	球状	径75μm	0.66	43
12	ガラス短纖維	纖維状	長さ3mm, 径9μm	2.54	64
13	雲母	フレーク状	径10μm	2.85	100
14	アルミナ粉末	不定形	径25μm	3.95	23
15	ポリエステル粉末	不定形	径5μm	1.26	345
16	ナイロン纖維	纖維状	長さ0.3mm, 径13.6μm	1.14	92
17	スチレン樹脂粉末	球状	径5μm	1.05	415
18	エボキシ樹脂粉末	球状	径7μm	1.10	283
19	メラミン系樹脂粉末	球状	径3μm	1.35	538
20	アクリロニトリル纖維	纖維状	長さ0.3mm, 径13.5μm	1.16	309

## 実施例21～26、比較例1～2

真比重2.89、平均粒径4.9μm、比表面積7.0m<sup>2</sup>/gの雲母粉末30gを実施例1と同様にしてパラジウムイオンの捕捉処理を行なった。次に、5g/l酒石酸ナトリウム水溶液1lに投入して分散させ温度を70°Cに加温した。

次いで、次亜りん酸ソーダ粉末3gを添加溶解させ、パラジウムイオンの還元により水素ガスの発生に伴う発泡現象が終了したところで、触媒化処理を完結させた。

次いで、224g/l硫酸ニッケル溶液(a液)および226g/l次亜りん酸ソーダ溶液と85g/l苛性ソーダ溶液との混合液(b液)の各液を表7に示す量に設定して各液共に10ml/minの添加速度にて充分に分散して調製された水性懸濁体中へ攪拌下で添加した。

全量添加後、水素の発生が停止するまで70°Cに保持しながら攪拌を続けた。

次いで、常法により回収操作を施したそれぞれ表7に示す各添加量の異なるニッケル被覆めっき雲母を得た。得られためっき雲母は、いずれも微細なニッケル金属粒子による濃密で実質的な連続皮膜として沈積しためっき品であった。

なお、表7の金属化率はめっき液添加量から求められる計算値であるが、めっき反応終了後の沪液がいずれも無色透明であるところから、ほく理論的にめっき反応が行われていることが判った。

表

7

例No.	金属化率(金属量/基材+金属量)wt%	各めっき液添加量(ml)
比較例1	10	66.6
比較例2	20	150.0
実施例21	30	257.1
実施例22	40	400.0
実施例23	50	600.0
実施例24	60	900.0
実施例25	70	1,400.0
実施例26	80	2,400.0

## 実施例27

平均粒径7μm、真比重1.42、比表面積6.03m<sup>2</sup>/gのメチルメタクリレート樹脂粉末30gにつき実施例1と同様にパラジウムイオンの捕捉処理を施した。

この樹脂粉末を5g/l酒石酸ソーダ水溶液1lに添加して温度80°Cに保持し充分に分散した水性懸濁体を調製した後、次亜りん酸ソーダ粉末2gを添加混合させてパラジウムイオンを還元し触媒化処理を完結させた。224g/l硫酸ニッケル水溶液および226g/l次亜りん酸ソーダ水溶液と119g/l水酸化ナトリウム水溶液との混合液各612mlをそれぞれ20ml/lの添加速度で攪拌下の上記懸濁体に添加した。全量添加後、水素の発生が停止するまで80°Cの温度を保持しながら攪拌を続けてニッケルめっきの一次被覆処理を施した。次いで、沪過、水洗および沪過した後、沪過ケーキを50g/lEDTA-4Na水溶液に投入して攪拌下によく分散し、温度を80°Cに加温して水性懸濁体

を再び調製した。

次いで、 $14.63\text{g}/\ell$  シアン化金カリ水溶液および $2.30\text{g}/\ell$  水素化ほう素ナトリウム水溶液と $12.18\text{g}/\ell$  水酸化ナトリウム水溶液との混合液各 $604\text{ml}$  をそれぞれ $1\text{mL}/\text{分}$  の添加速度で攪拌下の上記懸濁体に添加した。全量添加後、 $15\text{分間}$   $80^\circ\text{C}$  を保持しながら攪拌を続けた。次いで常法により沪過、水洗、沪過した後、乾燥してめっき粉末を得た。得られためっき粉末は濃密で実質的な連続皮膜として沈積被覆されたニッケル・金の二重層めっき樹脂粉末であった。

#### 比較例 3

真比重 $2.89$ 、平均粒径 $4.9\mu\text{m}$ 、比表面積 $7.0\text{m}^2/\text{g}$  の雲母粉末 $30\text{g}$  を塩化第1錫 $10\text{g}/\ell$  および塩酸 $1\text{mL}/\ell$  からなる水溶液 $2\ell$  に投入し攪拌下でよく分散させて $15\text{分間}$  感受性処理を行なった。次いで、この処理物を水洗後、塩化バラジウム $1\text{g}/\ell$  および塩酸 $1\text{mL}/\ell$  からなる溶液 $2\ell$  に投入し攪拌下でよく分散させ $5\text{分間}$  活性化処理を行なって、雲母粉末の表面に触媒核を形成させた。

次いで、硫酸ニッケル $30\text{g}/\ell$ 、次亜りん酸ナトリウム $25\text{g}/\ell$ 、クエン酸ナトリウム $20\text{g}/\ell$ 、酢酸ナトリウム $10\text{g}/\ell$  および酢酸鉛 $0.001\text{g}/\ell$  からなるpH $5$  のめっき液 $20\ell$  を $60^\circ\text{C}$  に加温して建浴し、その浴に先の触媒処理を施した雲母粉を投入し攪拌分散させた。なお、反応中溶液のpHは自動調節装置を用い、 $160\text{g}/\ell$  水酸化ナトリウム水溶液の添加により始めのpHに保持させた。また、途中反応が停止したら、 $200\text{g}/\ell$  次亜りん酸ナトリウム水溶液を少量づつ添加して反応を継続させた。次亜りん酸ナトリウム水溶液を加えても発泡しなくなったら、全ての添加を止め、沪過水洗し、沪過乾燥して、ニッケル被覆雲母粉を得た。

#### 比較例 4

真比重 $2.89$ 、平均粒径 $4.9\mu\text{m}$ 、比表面積 $7.0\text{m}^2/\text{g}$  の雲母粉末 $30\text{g}$  を比較例3と同様にして触媒化処理を行なった。次いで $20\text{g}/\ell$  酒石酸ナトリウム水溶液 $1\ell$  に投入して分散させ温度を $70^\circ\text{C}$  に加温して、水性懸濁体を調製した。

次いで、次亜りん酸ナトリウム粉末を $3\text{g}$  投入し攪拌溶解させた。添加後間もなくバラジウムイオンの還元により水素ガスが発生する。次いで発泡がおさまった後 $224\text{g}/\ell$  硫酸ニッケル水溶液(a液)および $226\text{g}/\ell$  次亜りん酸ソーダと $119\text{g}/\ell$  水酸化ナトリウムの混合水溶液(b液)夫々 $10.72\ell$  を個別かつ同時に $10\text{mL}/\text{分}$  の速度で攪拌下の上記懸濁体に添加した。全量添加後、水素の発生が停止するまで $70^\circ\text{C}$  を保持しながら攪拌を続けた。次いで沪過水洗し、沪過および乾燥した後、ニッケル被覆雲母粉を得た。

#### 比較例 5

真比重 $2.89$ 、平均粒径 $4.9\mu\text{m}$ 、比表面積 $7.0\text{m}^2/\text{g}$  の雲母粉末 $30\text{g}$  を実施例1と同様の方法で触媒化処理を行なった。次に比較例3と同一条件で建浴しためっき液にて無

10

16

電解ニッケルめっきを施し、ニッケル被覆雲母粉末を得た。

#### 比較例 6

真比重 $2.89$ 、平均粒径 $4.9\mu\text{m}$ 、比表面積 $7.0\text{m}^2/\text{g}$  の雲母粉末 $30\text{g}$  につき実施例1と同一条件でバラジウムイオンの捕捉による触媒化処理を施した。

次いで、 $5\text{g}/\ell$  酒石酸ナトリウム水溶液 $1\ell$  に投入して分散させ、温度を $70^\circ\text{C}$  に加温して水性懸濁体を調製した。次に $244\text{g}/\ell$  硫酸ニッケル水溶液(a液)および $226\text{g}/\ell$  次亜りん酸ナトリウムと $119\text{g}/\ell$  水酸化ナトリウムの混合水溶液(b液)の夫々 $20\text{mL}$  を個別かつ同時に攪拌下の上記懸濁体に添加してめっき反応を開始させた後、直ちにa液およびb液を夫々同様に $10\text{mL}/\text{分}$  の速度で各液量 $2.4\ell$  添加した。全量添加後、水素の発生が停止するまで $70^\circ\text{C}$  を保持しながら攪拌を続けた。次いで、沪過、水洗、沪過および乾燥した後、ニッケル被覆雲母粉を得た。

#### ニッケル皮膜の分析

実施例および比較例で得たニッケル被覆粉末につき硝酸に投入して皮膜を溶解した後、これを分析して皮膜中のニッケルおよびりんを実測した。

その結果を表8に示した。

表 8

	芯材	Ni (Ni/Ni+芯材) (wt%)	P (P/Ni+P) (wt%)	計算 膜厚 (Å)
30	実施 例1 フェノール 系樹脂粉	4.00	3.1	100
	実施 例2 //	4.10	2.8	100
	実施 例3 //	4.10	2.7	100
	実施 例4 //	4.05	3.0	100
	実施 例5 //	4.04	3.0	100
	実施 例6 //	4.00	3.2	100
	実施 例7 //	4.10	2.7	100
	実施 例8 //	4.01	3.0	100
	実施 例9 //	4.06	2.9	100
	実施 例10 //	4.08	2.8	100
40	比較 例1 雲母粉末	9.9	3.5	20
	比較 例2 //	19.7	3.3	40
	実施 例21 //	29.8	2.9	70
	実施 例22 //	39.5	2.8	110

芯材	17			計算 膜厚 (Å)
	Ni (Ni/Ni+芯材) (wt%)	P (P/Ni+P) (wt%)		
実施 例23	〃	49.4	2.8	170
実施 例24	〃	59.6	2.7	260
実施 例25	〃	69.1	2.8	390
実施 例26	〃	79.6	2.7	660
比較 例3	〃	73.6	9.8	800
比較 例4	〃	94.0	2.7	2600
比較 例5	〃	73.8	9.5	800
比較 例6	〃	79.4	2.7	660

## 導電性の測定

ポリプロピレン35.7ml (32.13g) [三菱油化(株)製MA-4, PPホモポリマー]とニッケルめっき雲母試料粉6.3m<sup>2</sup>をBRABENDER PLASTOGRAPHを用いて、温度220°C、30R.P.Mの条件で5分間混練した後取り出し、次に熱ロールで板状に延ばし、更にホットプレスで厚さ1mmの板を成形した。成形した板を30×60mmに裁断した試験片につき電気抵抗値を測定して比抵抗値を求め実施例品および比較例品の導電性の評価を行った。この結果を表9に示す。

表9

	Niめっき膜厚(Å)	比抵抗値(Ω-cm)
比較例1	20	2.5×10 <sup>4</sup>
〃 2	40	4.8×10 <sup>3</sup>
実施例21	70	2.7
〃 22	110	1.2×10 <sup>-1</sup>
〃 23	170	4.5×10 <sup>-2</sup>
〃 24	260	2.8×10 <sup>-2</sup>
〃 25	390	2.7×10 <sup>-2</sup>
〃 26	660	2.8×10 <sup>-2</sup>
比較例3	800	∞
〃 4	2600	∞
〃 5	800	3.0×10 <sup>3</sup>
〃 6	660	5.2×10 <sup>2</sup>

表9から明らかなように、比較例品は実施例品よりもニッケルめっき被覆量が著しく多く、その膜厚が大であるにも拘らず樹脂との混練に際しめっき皮膜の剥離が生じ、その結果樹脂の比抵抗が大きくなるため効果的な導電性樹脂が得られない。他方、実施例品はいずれも樹脂へ効果的に導電性を付与する。

のことから、本発明に係るめっき粉末は、いずれもめっき皮膜が芯材に対して強固に形成されており、優れた導電性フィラーとして適用できることが判った。

実施例 28

平均粒径7μm、真比重1.42、比表面積6.03m<sup>2</sup>/gの球状メチルメタクリレート樹脂粉末30gにつき実施例1と同様にパラジウムイオンの捕捉処理を施した。この樹脂粉末を20g/l酒石酸ソーダ水溶液1ℓに添加して液温65°Cに保持し、充分に分散した水性懸濁体を調製した後、次亜リン酸ソーダ2gを添加溶解させて、粉体表面に捕捉したパラジウムイオンを還元して触媒化処理を施した。

224g/l硫酸ニッケル水溶液及び226g/l次亜リン酸ソーダと119g/l水酸化ナトリウムとの混合水溶液を各15.6mlそれぞれ5ml/分の添加速度で攪拌下の上記懸濁体に添加した。全量添加後、水素の発生が停止するまで65°Cの温度を保持しながら攪拌を続けた。次いで、濾過、水洗、濾過の操作を3回繰り返した後、乾燥してニッケルめっき膜厚50Åの粉末を得た。第6図は、得られたニッケルめっき粉末の電子顕微鏡拡大写真(10000倍)である。

## 比較例 7

樹脂粉体表面に捕捉したパラジウムイオンを還元した触媒化処理する工程を施さないほかは、全て実施例28と同一条件によりニッケルめっき膜厚50Åの粉末を得た。第7図は、得られたニッケルめっき粉末の電子顕微鏡拡大写真(5000倍)である。

## 比較例 8

実施例28と同一方法により樹脂粉末表面に捕捉したパラジウムイオンを還元させたのち濾過して触媒活性を施した粉末を得た。次いで、硫酸ニッケル30g/l、次亜リン酸ソーダ25g/l、リンゴ酸ナトリウム50g/l、酢酸ナトリウム15g/l及び酢酸鉛0.001g/lからなるpHSのめっき液2ℓを70°Cに加温して建浴し、その浴に上記の触媒活性を施した粉末を投入して攪拌分散させた。反応中溶液のpHを自動調節装置を用い、160g/l水酸化ナトリウム水溶液の添加により始めのpHに調整保持した。また、途中反応が停止したら200g/lの次亜リン酸ソーダ水溶液を少量ずつ添加して反応を継続させた。次亜リン酸ソーダ水溶液を加えても発泡しなくなったら、全ての添加を止め、濾過、水洗、濾過の操作を3回繰り返した後、乾燥してニッケルめっき膜厚500Åの粉末を得た。第8図は、得られたニッケルめっき粉末の電子顕微鏡拡大写真(5000倍)である。

## 〔発明の効果〕

本発明に係るめっき粉末は、従来のめっき粉末に比べて著しく均一で強固なめっき皮膜を有している。即ち、瘤状の粒子やめっきムラなどのない微細な金属粒子による濃密で実質的な連続皮膜として沈積被覆されている結合力の大きい無電解めっき粉末であり、このものは導電性フィラーをはじめ多様な用途への適用が期待できる。

更に、本発明に係る方法によれば、従来のようなコロイド状又は単なるキレート状のパラジウムによる触媒核と異なって被めっき表面に捕捉された貴金属キレートが還

# Best Available Copy

(10)

特公平6-96771

19

20

元されて触媒核を形成しているために、添加方式に基づくめっき反応と相俟って、上記の如きめっき粉末を再現性よく工業的に有利に製造することができる。

従って、本発明によれば金属化率を可及的に小さく、換言すればサブミクロン級の強力なめっき皮膜を付与することができるので、比重の軽いめっき粉末を得ることができる。

このことは、種々の芯材の適用性が可能であることと相俟って、導電性フィラーとして塗料や合成樹脂、合成ゴム等に混練する際に分離を生ぜずに均質な導電性材料を提供しうることを保証するものである。

【図面の簡単な説明】

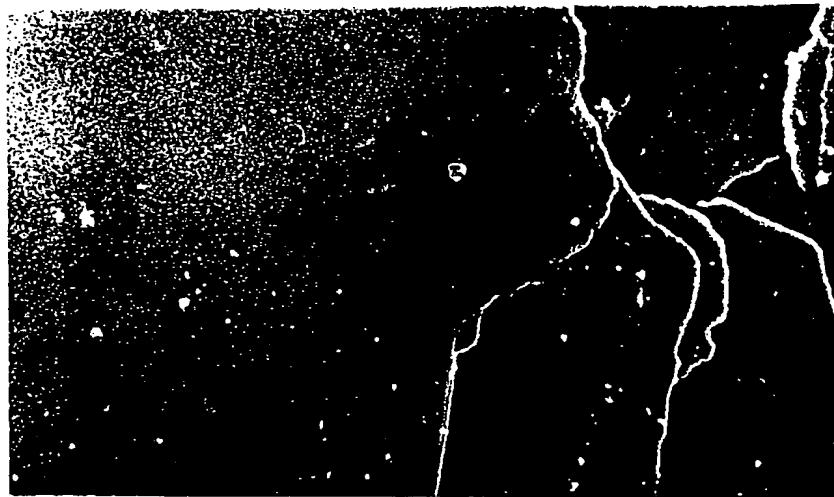
\*

\* 図面は、実施例および比較例で得られた無電解ニッケルめっき皮膜表面の粒子構造を示す電子顕微鏡写真であり、第1-a図は実施例26（拡大倍率500倍）、第1-b図は実施例26（拡大倍率5000倍）、第2図は比較例3（拡大倍率10000倍）、第3図は比較例4（拡大倍率10000倍）、第4図は比較例5（拡大倍率10000倍）、第5-a図（拡大倍率500倍）および第5-b図（拡大倍率5000倍）は第1-a図と第1-b図にそれぞれ対応する比較例6、第6図は実施例28（拡大倍率10000倍）、第7図は比較例7（拡大倍率5000倍）、そして第8図は比較例8（拡大倍率5000倍）の各めっき皮膜である。

【第1-a図】



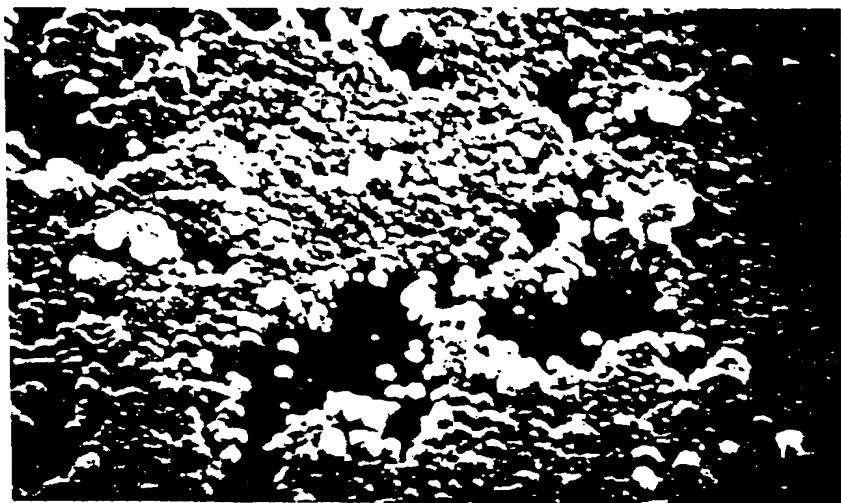
【第1-b図】



(11)

特公平6-96771

【第2図】



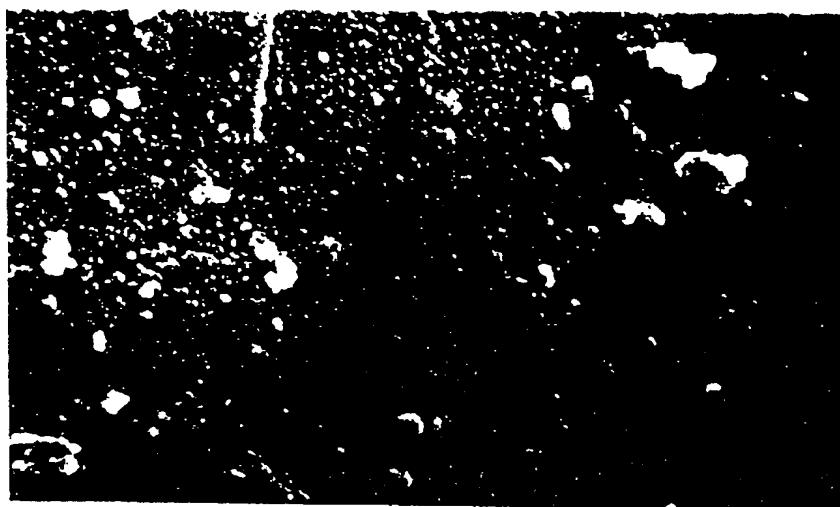
【第3図】



(12)

特公平6-96771

【第4図】



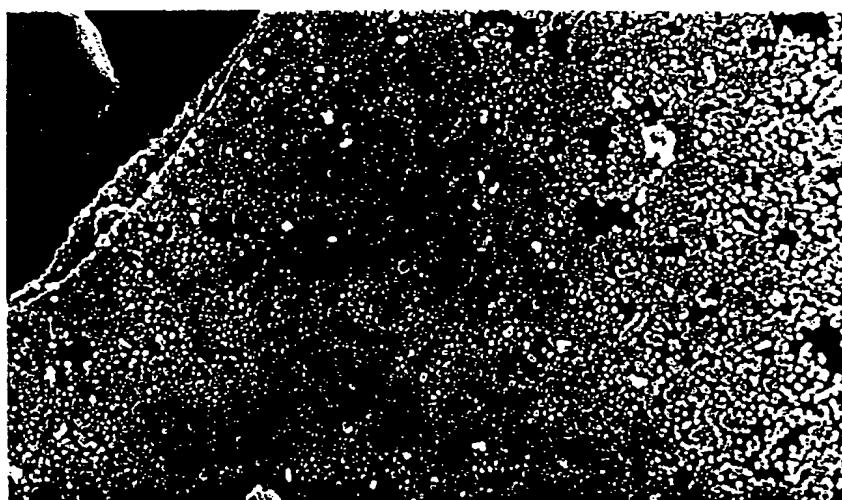
【第5-a図】



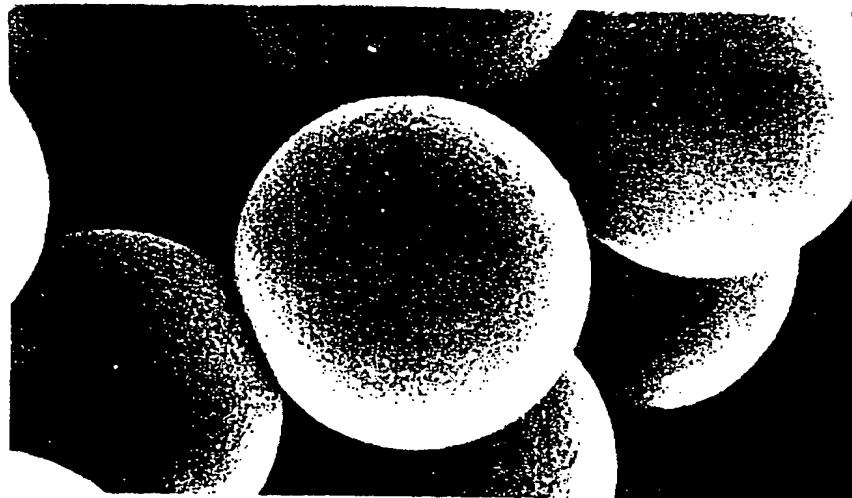
(13)

特公平6-96771

【第5-b図】



【第6図】

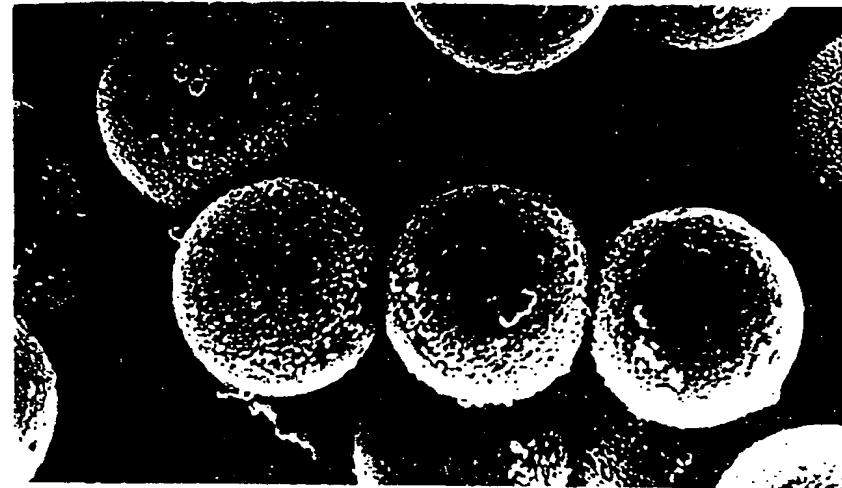


(14)

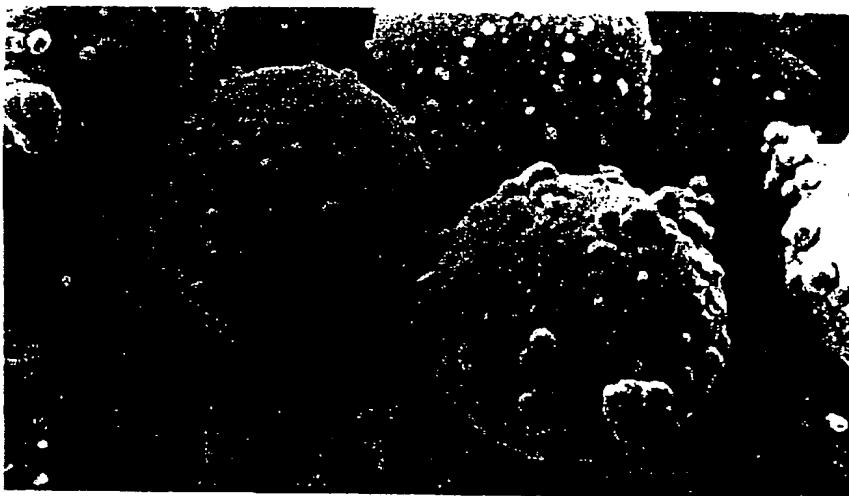
特公平6-96771

【第7図】

*Best Available Copy*



【第8図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭60-181294 (JP, A)  
特開 昭59-182961 (JP, A)  
特開 昭62-30885 (JP, A)  
特公 昭47-44975 (JP, B1)  
特公 昭57-6481 (JP, B2)  
特公 昭57-31533 (JP, B2)